

DOCKET NO.: 219183 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Peter OTTERSBAACH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/06506

INTERNATIONAL FILING DATE: July 8, 2000

FOR: COPOLYMERS OF AMINOPROPYL VINYL ETHER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany | 199 40 023.7 | 24 August 1999 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/06506.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

EP 00/06506



REC'D 06 SEP 2000

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH in Marl, Westf/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Copolymere des Aminopropylvinylethers"

am 24. August 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 F und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 26. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Patentzeichen: 199 40 023.7

Nietiedt

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Copolymere des Aminopropylvinylethers

5 Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit weiteren Monomeren erhalten werden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser antimikrobiellen Polymere.

10 Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, die durch Pfcopolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit weiteren Monomeren auf einem Substrat erhalten werden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung der Pfcopolymere und deren Verwendung.

15 Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

20 Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

25
30 Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und

massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

5

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

10 Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylat-chemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

15

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

20

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr
25 oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

30

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen

Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln, die die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

10

Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation von aminofunktionalisierten Vinylethern mit aliphatisch ungesättigten Monomeren bzw. durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt.

15

Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

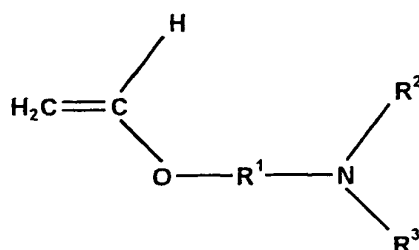
3-Aminopropylvinylether ist ein kommerziell verfügbares Produkt, dessen Herstellung z.B. der europäischen Patentanmeldung 0 514 710 entnommen werden kann. Es findet u.a. Verwendung als Zusatz für Photoresistsysteme, beschrieben z.B.

20

in US 5648194, bzw. als Baustein für Adhäsionspromotern in speziellen Urethansilanen, beschrieben z.B. in US 5384342. Der Einsatz solcher Verbindungen in antimikrobiellen Polymeren ist nicht bekannt.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden.

Der Anteil an Vinylether in der Reaktionsmischung sollte, um eine ausreichende antimikrobielle Wirkung des Polymeren zu erhalten, zwischen 5 und 98 Mol.-%, bevorzugt zwischen 30-98 Mol.-%, besonders bevorzugt zwischen 50-98 Mol.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren liegen.

Als aliphatisch ungesättigte Monomere können alle Monomere verwendet werden, die eine Copolymerisation mit Vinylethern der allgemeinen Formel eingehen. Geeignet sind z. B. Acrylate oder Methacrylate, wie Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3-

Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat.

5 Bevorzugt handelt es sich bei den aliphatisch ungesättigten Monomeren um Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen und bei dem Vinylether der allgemeinen Formel um 3-Aminopropylvinylether.

10 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können durch Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, mit einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Zweckmäßig erfolgt die Polymerisation radikalisch durch einen Radikalstarter oder strahleninduziert. Typische Vorgehensweisen sind in den Beispielen beschrieben.

15 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren auf einem Substrat erhalten werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

20 Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende
25 Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Copolymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit Vinylethern der allgemeinen Formel, insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Copolymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe, eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise handelt es sich bei der Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung, γ -Strahlung um etablierte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung des Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170-400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampfampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder γ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297

Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit Vinylethern der allgemeinen Formel

(Komponente I), insbesondere mit 3-Aminopropylvinylether, und einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser, Ethanol und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie
5 ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 μm
10 betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der
15 elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15
20 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation der erfindungsgemäßen Comonomerzusammensetzungen auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer
25 Pfcopolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiator-molekülen beruht. Das zur Quellung eingesetzte Monomer kann Komponente II sein.

Die erfindungsgemäßen, antimikrobiellen Copolymere aus Vinylethern der allgemeinen Formel (Komponente I), insbesondere 3-Aminopropylvinylether, und
30 mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente II), zeigen auch ohne Pfcopolymerisation auf einer Substratoberfläche ein mikrobizides oder

antimikrobielles Verhalten. Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Copolymerisation der Komponenten I und II auf einem Substrat durchgeführt wird.

5 Die Komponenten können in Lösung auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Wasser, Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Als Lösemittel für Komponente I kann auch Komponente II dienen.

10 Die erfindungsgemäße, antimikrobiellen Copolymere können auch direkt, d. h. nicht durch Polymerisation der Komponenten auf einem Substrat, sondern als antimikrobielle Beschichtung eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmethoden sind die Auftragung der Copolymere in Lösung oder als Schmelze.

15

Die Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren können z. B. durch Tauchen, Aufsprühen oder Lackieren auf die Substrate aufgebracht werden.

20 Werden die erfindungsgemäßen Polymere ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche erzeugt, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden.

Als Initiatoren lassen sich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen
25 Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone, α -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder γ -Strahlung erfolgen.

30 Desweiteren lassen sich die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere auch als Komponenten für die Formulierung von Farben und Lacken einsetzen.

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polymere bzw. Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäßen Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pffropfcopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren oder Pffropfpolymeren sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- 5 - Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- 10 - Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche
- 15 Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß mit erfindungsgemäßen Polymeren oder Verfahren an der

20 Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Käämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit

25 Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegriffe und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

30 Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

5 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 1a:

15 0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

20 0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 2:

30 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70

5 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2a:

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 2b:

15 0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3:

20 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g 2-Diethylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

25

30

Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 4:

6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im

Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 4b:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 abgefallen.

Beispiel 5:

15 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäurebutylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt,

20 die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

25 Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gefropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 5a:

30 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach

einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

5

Beispiel 5b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen.

10

Beispiel 6:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-tert.-butylester (Fa. Aldrich) und 60 g Ethanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Ethanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30 °C extrahiert, dann bei 50 °C 12 Stunden getrocknet.

15

20

25

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

Beispiel 6a:

5 Eine beschichtete Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

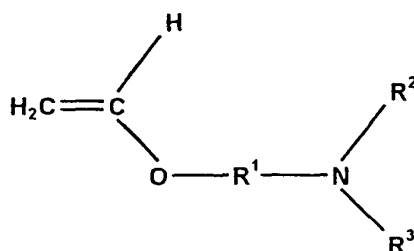
Beispiel 6b:

10 Eine beschichtete Folienstück aus Beispiel 6 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 abgefallen. (

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel

5



mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und

10

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren.

15

2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.
3. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.
4. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.

25

5. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester,
Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-
butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester,
Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylamino-
ethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethyl-
aminopropylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-
chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyl-
oxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.

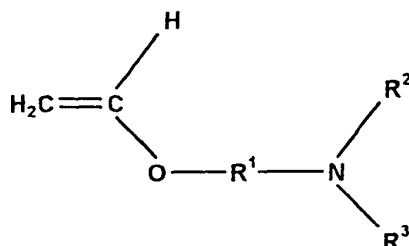
6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

7. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt
wird.

8. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung,
Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische
Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

9. Antimikrobielle Polymere nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem
Photoinitiator aktiviert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Copolymeren,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Copolymerisation eines Vinylethers der allgemeinen Formel



- mit R^1 = verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können,

mit mindestens einem aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Vinylether 3-Aminopropylvinylether verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Methacrylsäureverbindungen sind.
13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aliphatisch ungesättigten Monomere Acrylsäureverbindungen sind.
14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,

daß als aliphatisch ungesättigte Monomere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, tert.-Butylaminoethylester, 2-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylvinylether, N-3-Dimethylamino-propylmethacrylamid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat eingesetzt werden.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

15

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

20

-
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder γ -Strahlung aktiviert wird.

25

18. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

19. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

5 20. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von medizinischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

10 21. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

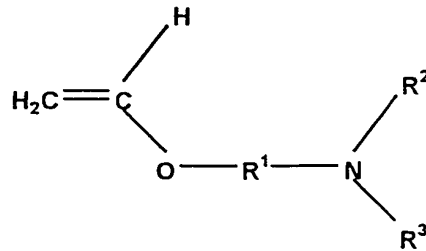
22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen. *h*



Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von Vinylethern der allgemeinen Formel

5



10

insbesondere 3-Aminopropylvinylether mit weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Polymere können auch durch Pfropfcopolymerisation eines Substrats hergestellt werden, wobei eine kovalent gebundene Beschichtung auf der Substratoberfläche erhalten wird.

15

Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder Schutzanstrichen verwendet werden. 6

20